

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭52-144098

⑪Int. Cl.  
C 08 G 65/44

識別記号

⑫日本分類  
26(5) H 41

庁内整理番号  
7133-45

⑬公開 昭和52年(1977)12月1日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ポリフェニレンエーテル共重合体の製法

⑮特 願 昭51-59999  
⑯出 願 昭51(1976)5月26日  
⑰発明者 外山邦雄  
川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号 旭ダウ株式会社内  
同 小林真  
川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号 旭ダウ株式会社内  
同 今村健夫  
川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭ダウ株式会社内  
⑱発明者 伊澤模一  
川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号 旭ダウ株式会社内  
同 中西敦男  
川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号 旭ダウ株式会社内  
⑲出願人 旭ダウ株式会社  
東京都千代田区有楽町1丁目1  
番2号  
⑳代理人 弁理士 三宅正夫

明 細 書

1. 発明の名称

ポリフェニレンエーテル共重合体の製法

2. 特許請求の範囲

フェノール類を触媒の存在下に、酸素ガスを含  
む気体により酸化重合せしめてポリフェニレンエ  
ーテル共重合体を製造する方法において、

単量体成分として、

- a. 2, 6-ジメチルフェノールと、
- b. 2-置換フェノール類及び/又は
- c. 3-置換フェノール類と、及び
- d. 4-置換フェノール類と

よりなり、aが77~90重量%及び(b+c+d)  
が3~10重量%の割合で含まれ、b+c/d(重  
量比)が0.4~2であり、かつ、b/d(重量比)  
が1.5以下である組成を有する単量体混合物を、  
該体として前記単量体混合物及び生成ポリフェ  
ニレンエーテル共重合体を溶解する1種以上の溶剤  
又は混合溶剤を用いて、共重合反応せしめること  
を特徴とする新規な、熱可塑性ポリフェニレンエ

ーテル共重合体の製造方法。

(3) a~dの全てを含む、aが74~90重量%  
であり、(b+c+d)が6~10重量%である単量  
体混合物を用いる特許請求の範囲(1)記載の方法。

(2) bがオルソクレゾール、cがメタクレゾール、  
dがパラクレゾールである特許請求の範囲(1)又は  
(3)に記載の方法。

(4) 得られるポリフェニレンエーテル共重合体の  
固有粘度[η]が、0.55~0.8である特許請求の  
範囲(1)~(3)のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、2, 6-ジメチルフェノールと2-  
置換フェノール類及び、又は3-置換フェノール  
類と4-置換フェノール類を共重合せしめるポリ  
フェニレンエーテル共重合体の製造に関する。更  
に詳しくは、フェノール類を触媒存在下に、酸素  
ガスを含み気体により酸化重合せしめるに際し、  
フェノール類として、2, 6-ジメチルフェノ  
ールと、2-置換フェノール類及び/又は3-置換  
フェノール類と、及び4-置換フェノール類とを

用い、液体として単量体混合物及びポリフェニレンエーテル共重合体を溶解する1種又はそれ以上の混合液体を用いて、溶液重合法によつて共重合反応せしめて新規な熱可塑性ポリフェニレンエーテル共重合体の製造方法に關するものである。

ポリフェニレンエーテルは、良好な熱的性質、機械的特性及び、電気的特性の優秀さ、耐アルカリ性、耐酸性、耐熱水性などの秀れた化学的性質等の高性能を有する熱可塑性プラスチックとして、近年注目を集めている樹脂である。

しかしながら、ポリフェニレンエーテル樹脂はガラス転移温度が高いこととも関連して、従来の熱可塑性樹脂に比較して成形加工性に劣るという欠点を有している。この欠点を改善することは、この樹脂の実用的有用性を本質的に向上せしめるものである。これらに關する技術としては、ポリマー・ブレンドによる方法(例えば、米国特許3,383,455号、3,472,810号)、可塑剤の添加による方法(例えば、特公昭49-17022号)等が数多く開示されている。また、ポリフェ

特開昭52-144098(2)

ニレンエーテル自体の改質方法としては、分子量分布を広くする方法(特公昭45-25992号、特公昭46-7710号)、共重合による改質方法(特開昭50-117897号)等の技術が開示されているにすぎない。

従来、ポリフェニレンエーテルは、2,6-ジ置換フェノール、特に、2,6-ジメチルフェノールを原料に用い、触媒の存在下に、酸素ガスを含む気体により酸化重合することにより製造する方法が一般的に知られている。この際、原料として使用する2,6-ジ置換フェノールは高純度のものが必要とされていた。原料に含まれている他のフェノール類は製造されるポリフェニレンエーテルの分子量を低下させたり、或いは、ゲル状不溶性重合体を生成させ好しくないとされている。

これらに關する技術は、特公昭36-18692号、特公昭45-55908号、米国特許3,306,075号、特開昭50-22097号、特公昭51-1759号、特開昭50-150798号、などにすでに多くの技術及び知見が開示され

ている。

例えば、特公昭36-18692号に於ては、原料フェノール類がオルソ位及び、パラ位ともに反応性を有するフェノール類より生成するポリフェニレンエーテルは3次元構造を有するゲル状重合体とすることが記載されている。

また、特公昭45-55908号に於ては、フェノール類として、2,6-ジ置換フェノール類を加えて、パラ位にアルキル基等の置換基を有するフェノール類を用いる場合には、その添加量によつて得られるポリフェニレンエーテルの分子量は極めて大幅に低下し、その効果を利用して分子量の調節が可能であることが記載されている。

特開昭50-22097号に於ては、2,6-ジメチルフェノールと2,4-ジメチルフェノールとの共重合体を得る技術が開示されている。2,4-ジメチルフェノールは、従来技術、例えば米国特許3,306,075号等が開示されている如く、重合反応せしめた場合、低、中分子量ポリマーのみしか生成しないことが知られている。この

様な性質を示す2,4-ジメチルフェノールを特殊な成分より成る触媒を用いることによつて、2,6-ジメチルフェノールとの共重合を可能にし、直鎖状共重合体が得られている。

また、特公昭51-1759号に於ては、フェノール類として、2,6-ジメチルフェノールに対し、1~5重量の他のフェノール類を含む工業的に得られる2,6-ジメチルフェノールを用いて重合反応せしめる場合には、高純度2,6-ジメチルフェノールを重合せしめて得られるポリフェニレンエーテルに対し、低分子量ポリフェニレンエーテルしか得られない。

これに対し、重合反応過程中に、特定の分子量に到達した段階でポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のみを取り出し、次で新規に、溶剤及び触媒を添加して重合反応を継続し、高分子量ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)を得る技術が開示されている。更に、前記特公昭51-1759号の明細書の記載によれば、工業的に入手し得る天然及び合成2,

【手入】

6-ジメチルフェノールを用いて重合反応した場合、2, 6-ジメチルフェノールはこれらの原料中に含まれる1~5重量%のフェノール性不純物と反応することは殆んどなく、高分子量のポリマーを形成し、1~5重量%のフェノール性不純物は非常に低分子量のポリマーを形成する。また、これらの原料を重合反応せしめ、重合体の $\eta$ が0.5 dl/gを超えるとフェノール性不純物からの重合体の残りが2, 6-ジメチルフェノールからの重合体分子中に混入し始め、分子量に影響を与え分子量を低下させることが記述されている。即ち、工業的に入手し得る天然及び合成2, 6-ジメチルフェノール中に含まれる1~5重量%のフェノール性不純物は、2, 6-ジメチルフェノールと重合体の有効成分としては共重合しないとされている。また、1~5重量%の他のフェノール性不純物を含む工業的に得られる2, 6-ジメチルフェノールを用いて直接重合反応した場合の反応性、得られる重合体についても明細書中に記述されている。この点に關し、本発明者等は、本発

明に到達する過程に於て、工業的に入手し得る天然及び合成した1~5重量%の他種フェノール性不純物を含む2, 6-ジメチルフェノールについて重合反応を試みた結果、使用した原料の価額によつては、実用には供し得ない程度の低分子量のポリマーしか得られなかつたり、実用に供し得る程度の分子量のポリマーが生成したとしても、希望する分子量のポリマーが得られなかつたり、場合によつては、好ましくないゲル状重合体を生成するという欠点を示した。これらの欠点のために、工業的に実施するに當つては、常に一定の希望する分子量の重合体を安定に製造することは困難であつた。

本発明者等は、かかる状況のもとに、新しい重合体を合成する技術の研究すると共に、ポリマーの成形加工性を改善する目的で、創製研究及び評価を進めた。その結果、驚くべきことには、2, 6-ジメチルフェノールが97~99重量%含まれ、2-置換フェノール類及び/又は3-置換フェノール類と、及び4-置換フェノール類との合

計が3~10重量%含まれ、2-置換フェノール類と3-置換フェノール類の和/4-置換フェノール類の重量比が0.4~2で、2-置換フェノール類/4-置換フェノール類の重量比が1.5以下である特定の単量体混合物を、溶媒として前記単量体混合物及びポリフェニレンエーテル共重合体を溶解する1種又はそれ以上の混合溶媒を用いて重合反応せしめることによつて、2, 6-ジメチルフェノールに対し、2-置換フェノール、3-置換フェノール、4-置換フェノールが重合体の有効成分として多量に共重合し、三成分以上の成分より成るゲル状重合体を含まない高分子量ポリフェニレンエーテル共重合体が合成し得ると共に、これ等の多元共重合体は優れた特性を有することを見い出した。

本発明に當り、2-置換フェノール類とは、オルソクレゾール、2, 3-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノールより選ばれた1種又は2種以上のフェノール類を示す。また、3-置換フェノール類とは、メタクレゾール、3, 5-ジメチルフェノールより選ばれた1種又は2種以上のフェノール類を示す。また、4-置換フェノール類とは、パラクレゾール、2, 4-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、2, 4, 6-トリメチルフェノール、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノールより選ばれた1種又は2種以上のフェノール類を示す。

本発明に當り高分子量ポリフェニレンエーテルとは、本発明の単量体フェノール類の組成及び組成の範囲に於ては、熱的性質、機械的性質が一定の水準に達する固有粘度が0.55 dl/g (25℃, CHCl<sub>3</sub> 中で測定)であるもの、好ましくは0.40 dl/g以上であるものを意味する。固有粘度の上限は特に規定されないが好ましくは0.8以下である。

本発明の方法に於て用いられる2-置換フェノール類と2, 6-ジメチルフェノールとを共重合反応せしめた場合には、2-置換フェノール類の添加量及び得られる共重合体の分子量にもよるが、ゲル状共重合体を生成することが知られている。

例えば、オルソクレゾールを用いた場合、 $[\eta]$ が $0.40 \text{ dl/g}$  (25℃、クロロホルム)以上のポリマーを得ようとするならば、添加量が2,6-ジメチルフェノールに対し1重量多を超えるとゲル状共重合体が生成し熱可塑性重合体は得られない。この様に、これらのフェノール類を多量に重合体の有効成分として共重合することは出来ない。このようなゲル状共重合体は熱可塑性がなく成形加工材料としては全く使用出来ない。また、このようなゲル状共重合体は一部生成した場合にも、成形加工性を低下せしめ好ましくない。

一方、4-置換フェノール類と2,6-ジメチルフェノールと共重合反応せしめた場合には、その添加量にもよるが、得られる共重合体の分子量を大幅に低下せしめることが知られている。例えば、2,4,6-トリメチルフェノールを2,6-ジメチルフェノールに対して、2重量多以上添加した場合には、成形材料として実質的に使用可能な低分子重ポリフェニレンエーテル共重合体は得られない。この様に、これらのフェノール類を

特開昭52-144092(4)

多量に重合体の有効成分として共重合せしめることは出来ない。

本発明者は驚くべきことには、2,6-ジメチルフェノールとそれぞれ単独で共重合反応せしめると、各々前記の様な欠点を持つ2-置換フェノール類及び4-置換フェノール類を、特定の量比関係で共に用いて2,6-ジメチルフェノールと共重合反応せしめることによつて、2-置換フェノール類、4-置換フェノール類に起因する各々の欠点が克服され、共重合反応が好適に進行するとともに、得られる成分より成るゲル状共重合体を含まない低分子重ポリフェニレンエーテル共重合体は極めて優れた特性を有する共重合体であることを見い出した。本発明の方法の如く、2-置換フェノールと4-置換フェノールが従来使用可能であつた量よりも多量に重合体の有効成分として2,6-ジメチルフェノールと共重合することは、2,6-ジメチルフェノールに対する2-置換フェノールと4-置換フェノールの相乗効果によるものである。また、この知見は、2,6-

ジメチルフェノールとの共重合反応に於て、2-置換フェノール類と類似の挙動を示す3-置換フェノール類にも応用出来、特に、3-置換フェノール類を用いる場合には、2-置換フェノール類と比較し、広い組成範囲でゲル状共重合体を含まない低分子重ポリフェニレンエーテル共重合体を製造し得ることを見い出した。

本発明の方法によつて得られる新規なポリフェニレンエーテル共重合体は、高分解能核磁気共鳴スペクトルにより共重合体であることが確認される。また、ポリマーの熱的特性、溶解特性、分子重分布の測定などによつて、従来公知のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)とは異つた性質を有するポリマーであることが確認される。即ち、本発明の方法によつて得られるポリフェニレンエーテル共重合体は、従来公知の同一固有粘度を有するポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)と比較し、軟化温度が3~10℃低い新規な共重合体であること及び分解特性を有するポリマーで、かつ、分子重分布が

極めて広いことが特徴的である。これらの特徴を有する本発明の方法によつて得られるポリフェニレンエーテル共重合体は、成形材料として従来公知のポリフェニレンエーテル又は共重合体では達成出来なかつた成形加工性を達成し、実用上極めて有用な重合体である。このことは、新しい知見に基づく本発明の方法の意義を更に高めるものである。

本発明の方法は、単量体として、2,6-ジメチルフェノール97~99重量多に対し、2-置換フェノール類及び/又は3-置換フェノール類と、及び4-置換フェノール類との合計が3~10重量多で、2-置換フェノール類と3-置換フェノール類の和/4-置換フェノール類の重量比が $0.4 \sim 2$ でかつ、2-置換フェノール類/4-置換フェノール類の重量比が1.5以下である単量体混合物を用いる場合に達成される。2-置換フェノール類及び/又は3-置換フェノール類と、及び4-置換フェノール類との合計が3重量多未満の場合には、成形加工性を向上せしめるという

本発明の効果を発揮し得ず、10重量多を越えるゲル状重合体を生成したり、低分子量ポリフェニレンエーテル共重合体のみしか生成しないため好ましくない。また、2-置換フェノール類及び/又は3-置換フェノール類の和/4-置換フェノール類の重量比が0.4未満の場合には、高分子量のポリフェニレンエーテル共重合体を得られず、2を越える場合にはゲル状重合体が生成し好ましくない。また、2-置換フェノール類/4-置換フェノール類の重量比が1.5を越える場合には、ゲル状重合体を生成し好ましくない。

本発明の方法は溶成重合法によつて実施される。この際使用される溶剤は、原料フェノール類及び生成するポリフェニレンエーテル共重合体を溶解し、かつ、原料フェノール類及びその酸化生成物と反応しないものである。その具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、メタレンなどが挙げられる。但し、触媒の溶解などの目的のために、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等を生成するポリフェニレンエーテル共重合体が析出沈殿しない温度添加することはさしつかえない。

特開昭52-144098(5)  
本発明の方法を実施するに当つて用いられる触媒は、2,6-ジメチルフェノールの酸化重合反応に用いられる公知の触媒が使用出来る。具体例を例としては、塩化マンガン-エタノールアミン、酢酸マンガン-エチレンジアミン等のマンガニ塩類を第1級アミン類より成る触媒、塩化マンガン-ジエタノールアミン、酢酸マンガン-ジエチレントリアミン等のマンガニ塩類と第2級アミン類より成る触媒、マンガニ塩類と第3級アミン類より成る触媒、塩化銅1-トリメチルアミン、酢酸銅1-トリエチルアミン、塩化銅1-トリピリジンなどの第1銅塩類と第3級アミン類より成る触媒、塩化銅2-トリピリジン-水酸化カリウム等の第2銅塩類と第3級アミン類及びアルカリ金属水酸化物より成る触媒、コバルト塩類と第3級アミン類より成る触媒などがある。

また、本発明の方法を実施するに当り、2,6-ジメチルフェノールと共重合する他のフェノール類、例えば、2,5,6-トリメチルフェノール、2,5,5,6-テトラメチルフェノール等を用いることはさしつかえない。

また、本発明の方法を実施する際の重合反応は反応温度10~70℃、好ましくは20~60℃の条件に於て溶媒ガスを含む気体を導入することにより実施される。

また、本発明の方法を実施する際の重合反応は反応温度10~70℃、好ましくは20~60℃の条件に於て溶媒ガスを含む気体を導入することにより実施される。

本発明の方法により、成形材料として成形加工性に優れた、新規なポリフェニレンエーテル共重合体を得ることができる。また、本発明の方法により原料2,6-ジメチルフェノール中に、2-置換フェノール類、3-置換フェノール類が存在する場合に、好ましくないゲル状重合体の生成を防止することができる。4-置換フェノール類が存在する場合には、分子量を増大させる方法を提供することができる。更には、フェノールのアルキル化反応等によつて得られる2,6-ジメチルフェノール類が本発明の組成範囲のものであれば

精製することなく、また、本発明の組成範囲外のものであれば、本発明の方法で用いるメチル置換フェノール類の一部又は全部を添加して本発明の組成範囲に適合することによつて精製することなく直接重合反応に用いることが出来、経済的に有利な方法が提供される。

本発明の方法によつて得られるポリフェニレンエーテル共重合体は、単独で、成形品、フィルム、繊維、樹脂発泡体として種々の用途に使用される。また、他の樹脂とポリマーブレンドしても広く使用される。ポリマーブレンドの具体例としては、ポリステレン、ステレン-メチルメタクリレート共重合体等のステレン系重合体とのブレンド、又は、ゴム変性ステレン系樹脂、例えば、ブタジエン系ゴム変性ポリステレン、アクリルゴム変性ポリステレン、エチレン-プロピレンゴム変性ポリステレン等とのブレンドがある。また、本発明の方法によつて得られるポリフェニレンエーテル共重合体にステレン等をグラフト反応せしめて更に改質して用いることも出来る。

以下、実施例により、本発明を説明するが、本発明はこれ等により限定されるものではない。実施例に於て多とは重畳を示す。

#### 実施例 1

1.6 ガラス反応器に 2, 6-ジメチルフェノール 14.0 g (単量体中 9.5 g)、0-クレゾール 4 g (2.5 g)、p-クレゾール 2.4 g (1.5 g)、p-クレゾール 4.8 g (3 g) 及び、ナフレン 5.6 g、メタノール 40 g 及び、過酸化水素 1.97 g、ピリジン 6.5 g を加え、50℃で攪拌しながら、酸素ガスを 500 ml/min で導入し、6 時間反応させた。

得られた反応混合物を 2040 g のメタノール中に注ぎ込み、ポリフェニレンエーテル共重合体の沈殿を得た。

生成したポリフェニレンエーテル共重合体を濾過し、過剰メタノール、次いでメタノールで洗浄し、減圧乾燥を行ない、ポリフェニレンエーテル共重合体を 154.2 g を得た。収率は過剰収率に対し 9.0 g であつた。

0.194 g/g であつた。

この重合体を 250℃、200 mmHg で圧縮成形したところ、冷却時にひび割れし、実用的に使用できる重合体ではなかつた。

比較例に示した如く、2, 6-ジメチルフェノールとの共重合反応に於て、0-クレゾールのみが存在する場合に、ゲル状重合体を生成し、重合体の重合器からの取り出しを困難にし、プロセス上、問題であるばかりでなく、成形材料として実用に供し得るものでない。

また、p-クレゾールのみが存在する場合に、低分子重合体しか得られず、このような重合体は機械的強度が弱く、成形材料として実用に供し得ない。

これに対し、本発明の方法は、この両者の欠点を相互に補い、ゲル状重合体を含まない、高分子量ポリフェニレンエーテル共重合体を得られることが明らかである。

また、比較例-1、2 及び実施例-1 の重合反応の経過の対比から、更に、実施例-1 に於て、ポ

特開第52-14498(6)

このポリフェニレンエーテル共重合体の固有粘度 (η): クロロホルムを溶媒に用い、25℃で測定した。以下は同一の方法による) は 0.604 g/であつた。

また、このポリフェニレンエーテル共重合体を 5 g クロロホルム溶液とし、観察したところ、ゲル状重合体は含まれていなかった。

#### 比較例-1

使用単量体として 2, 6-ジメチルフェノール 97.5 g、0-クレゾール 2.5 g のフェノール類を用いる以外は実施例-1 と同一製造方法により、酸化重合反応を行なつたところ、重合液全体がゲル状となり、通常の方法ではポリマーを取り出せなかつた。

#### 比較例-2

使用単量体として 2, 6-ジメチルフェノール 97.0 g、p-クレゾール 3.0 g のフェノール類を用いる以外は実施例-1 と同一製造方法で酸化重合反応及び、重合液の処理を行なつた。

得られた重合体の固有粘度を測定したところ、

ポリマー収率が用いた 2, 6-ジメチルフェノールの組成 (g) よりも高いことから、0-クレゾール及び p-クレゾールは 2, 6-ジメチルフェノールの有効成分として共重合していることが明らかである。

更に、通常の方法では、有用な重合体を得られなかつた比較例-1 又は比較例-2 の単量体混合物に対し、比較例-1 に於ては、p-クレゾール等の 4-置換フェノールを、比較例-2 に於ては、p-クレゾール等の 2-置換フェノールを添加し、実施例-1 の如く、本発明の方法の組成範囲に調整することによつて、単量体混合物を精製することなく、簡単な添加法により、実用上有用な分子重量範囲で、かつ、成形加工性の優れた本発明の共重合体を得られることが明らかである。

#### 比較例-3

使用単量体として 2, 6-ジメチルフェノール 95.0 g、0-クレゾール 3.0 g、p-クレゾール 1.5 g よりなる組成のフェノール類を用いる以外は実施例-1 と同一製造方法で酸化重合反応を

行なつた。

得られた重合体を5多クロロホルム溶液とし、観察したところ、ゲル状重合体を含んでいた。

この溶液をガラスフィルターにて濾過し、ゲル状重合体を測定したところ、4.2%のゲル状重合体を含んでいた(ゲル状重合体の測定は以下同一方法とする)。

#### 実施例-2~4

使用単量体を第1表のような組成のものを用いる以外は実施例-1と同一の実験方法で酸化重合反応を行なつた。

また、これらの共重合体の固有粘度、ゲル状重合体の有無及び、Vicat軟化点を測定し、結果を第1表に示した。Vicat軟化点はASTM-D1525により測定した。

比較のため、99.8%の2,6-ジメチルフェノールを用い、実施例-1と同一実験方法で固有粘度0.55%のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)を得た。収率は理論収量に対し99%であつた。

ガスを500 ml/minで導入し、6時間反応させた。得られた反応混合物を2540gのメタノール中に任じ込み、ポリフェニレンエーテル共重合体を得た。

正取したポリフェニレンエーテル共重合体を濾過し、塩酸-メタノール、次いでメタノールで洗浄し、減圧乾燥を行ない、ポリフェニレンエーテル共重合体を155.4g得た。収率は理論収量に対し97.5%であつた。

このポリフェニレンエーテル共重合体にはゲル状重合体は含まれておらず、固有粘度は0.57dl/gであつた。

#### 実施例-5~8

使用単量体を第2表のような組成のものを用いる以外は実施例-5と同一実験方法で酸化重合を行ない、共重合体を得た。

得られた共重合体の固有粘度、ゲル状重合体の有無及び、Vicat軟化点を測定し、第2表の結果を得た。

また、得られた共重合体50gをゴム変性ポリ

特開昭52-144098(7)

このポリマーのVicat軟化点を同一の方法で測定し、比較例-4として、第1表に示した。

第 1 表

実施例	2,6-ジメチルフェノール	0-クレゾール	2-クレゾール	4-クレゾール	(g/g)	ゲル	Vicat軟化点(℃)
2	96.0	2.0	—	2.0	0.55	無	195
5	96.0	2.0	—	4.0	0.47	無	187
4	91.0	5.0	—	6.0	0.40	無	187
比較例-4	99.8	0.2	—	—	0.55	無	196

#### 実施例-5

1.4ガラス反応器に2,6-ジメチルフェノール156g(単量体中95%)、0-クレゾール2.4g(1.5%)、2-クレゾール4.0g(2.5%)、4-クレゾール4.8g(3%)及び、トルエン568g、1-プロピルアルコール60g及び、酢酸マンガニ1.97g、ジエチレントリアミン47.7gを加え、45℃で攪拌しながら、硫酸

ステレン(商品名、旭ダウ卿、スタイロン470)50gを溶解懸濁した組成物の成形加工性をマルチインジェクション(MI)で評価した。測定はJIS K 6760、250℃、10mm荷重で実施した。

その結果も第2表に示した。

第2表より、本発明の方法で得られた共重合体は、成形加工性に優れた成形材料であることが明らかである。

(以下空白)

表 2

実施例	単 量 体 (g)				[η] (dl/g)	ゲル	Viscos 数値 (c)	M <sub>n</sub> (g/10分)
	2,6-ジメチル フェノール	0-クレゾール	m-クレゾール	p-クレゾール				
6	91.5	8.5	2.0	5.0	0.48	無	195	7
7	94.0	2.5	0.5	5.0	0.55	無	190	11
8	92.0	1.0	2.0	5.0	0.48	無	189	21
比較例	99.8	0.2	—	—	0.55	無	196	2.6

特開昭52-144098(8)

また、実施例-7で得たポリフェニレンエーテル共重合体をゲルパーミツシヨクマトグラフイー(G.P.C.)法により分子重量分布を測定した。

比較として、比較例-4で得たポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の分子重量分布と共に添付図に示した。

本発明の方法によつて得られるポリフェニレンエーテル共重合体は従来のポリフェニレンエーテルと比較し、分子重量分布が広いことが明らかである。特に、低分子重量側及び、高分子重量側に共に広がっている点が発見である。

比較例-5~8

使用単量体として第4表のような組成のものを用いる以外は実施例-1と同一実験方法で重合を行なつた。

結果は第5表に示した。

表 3

実施例	単 量 体 (g)				[η] (dl/g)	備 考
	2,6-ジメチル フェノール	0-クレゾール	m-クレゾール	p-クレゾール		
5	93.0	5.0	1.0	1.0	—	ゲル状重合体(ゲル55%)
6	94.0	2.0	1.0	1.0	—	ゲル状重合体(ゲル55%)
7	95.0	0.5	1.0	5.5	0.14	重合度が低い
8	96.5	0.5	—	5.0	0.20	重合度が低い

第5表により、p-クレゾールの存在量に対し、0-クレゾール及び、m-クレゾールの存在量が多い場合には、ゲル状重合体を生成し、好ましくないことが明らかである。

逆に、0-クレゾール及びm-クレゾールの存在量に対し、p-クレゾールの存在量が多い場合には低分子量の重合体しか得られず、好ましくないことが明らかである。

実施例-9~10

使用単量体として第4表の組成の単量体混合物を用いる以外は実施例-1とすべて同一の実験方法で重合を行ない、共重合体を得た。

結果は第4表に示した。

表 4

実施例	単 量 体 (g)				[η] (dl/g)	ゲル
	2,6-ジメチル フェノール	0-クレ ゾール	m-クレ ゾール	p-クレ ゾール		
9	94.5	2.0	1.0	2.5	0.46	無
10	94.0	1.5	1.0	3.5	0.48	無

実施例-9及び実施例-10は対応する比較例-6及び比較例-8より明らかな如く、本発明の単量体組成範囲外の単量体混合物に、実施例-9に於ては、 $\alpha$ -クレゾールを、実施例-10に於ては、 $\alpha$ -クレゾール及び $\beta$ -クレゾールを各々添加し、本発明の単量体組成範囲に適合することによつて、ゲル状重合体の生成を防止し、或は、得られる重合体の分子量を増大させ、各々実用上有用な分子重量範囲で、成形加工性の優れた本発明の共重合体を与えることが明らかである。

実施例-11~13

触媒を第5段の触媒に変える以外は、実施例-5と同一の条件、方法で酸化重合反応を行ない、各々共重合体を得た。

第 5 表 特開昭52-144088-B

実施例	触 媒 系		[ $\eta$ ]	ゲル
	金属塩(g)	アミン類(g)		
11	酢酸マンガン (1.97)	エチレンジアミン (28.2)	0.52	無
12	ステアリン酸 マンガン (4.50)	$\beta$ -ヒドロキシステル エチレンジアミン (32.5)	0.67	無

実施例-9

使用単量体として2, 6-ジメチルフェノール 148.8g (95%),  $\alpha$ -クレゾール 5.2g (2.0%),  $\beta$ -クレゾール 0.8g (0.5%), 2, 4, 6-トリメチルフェノール 7.2g (4.5%) のような組成の物を用いる以外は実施例-5と同一の実験条件で酸化重合を行なつた。

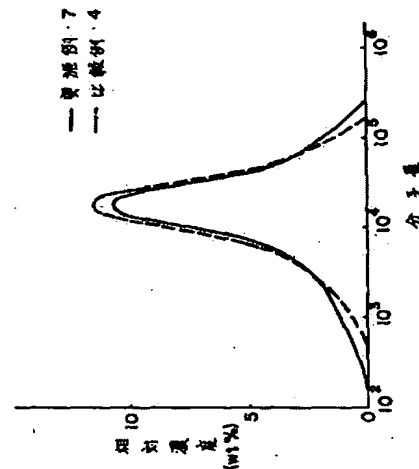
得られたポリフェニレンエーテル共重合体の固有粘度を測定した結果、0.5045/dl/gであつた。

また、この共重合体中にはゲル状重合体は含まれていなかった。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明の方法及び従来技術によつて得られるポリフェニレンエーテル共重合体の分子量分布を示す。

代理人 三 宅 正 夫



昭 58 5.18 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 51 年特許願第 59999 号 (特開昭 52-144098 号 昭和 52 年 12 月 1 日 発行 公開特許公報 52-1441 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
C08C 65/44		6516-4J

手 続 補 正 書 (自発)

昭和58年 3月 3日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 51 年 特 許 願 第 59999 号

2. 発明の名称 ポリフェニレンエーテル重合体の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

氏 名 (名称) (046) 旭ダウ株式会社

4. 代理人 人平100

住 所 東京都千代田区有楽町1丁目7番1号  
有楽町電報ビル506号室電話 (212) 7830 番  
氏 名 (5930) 弁護士 三 宅 正 夫

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の各欄。

8. 補正の内容

特許庁  
58 3 3

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。
- (2) 明細書3頁4行の「反応せしめて」を「反応せしめる」に訂正する。
- (3) 同3頁8行の「秀れた」を「優れた」に訂正する。
- (4) 同5頁9行の「を加えて、」を「に」に訂正する。
- (5) 同5頁10行の「フェノール環を用いる」を「フェノール環を加えて用いる」に訂正する。
- (6) 同10頁下から6行の「0.8以下」を「0.8以下/以下」に訂正する。
- (7) 同11頁2行の「クロロホルム」の後に「中で測定」を挿入する。
- (8) 同11頁12~13行の「2,6-ジメチルフェノールと」を「2,6-ジメチルフェノールとを」に訂正する。
- (9) 同14頁1行の「其に」を「更に」に訂正する。
- (10) 同15頁4~5行の「2-置換フェノール類及び/又は」を「2-置換フェノールと」に訂

- 正する。
- (11) 同16頁9~10行の「マンガン塩素を」を「マンガン塩素と」に訂正する。
- (12) 同17頁11行の「秀れた」を「優れた」に訂正する。
- (13) 同18頁3行の「あれば」を「あつても」に訂正する。
- (14) 同21頁11行の「存する」を「存在する」に訂正する。
- (15) 同22頁下から3行の「9.0」を「9.5」に訂正する。
- (16) 同30頁第4欄の2,6-ジメチルフェノールの欄、実施例10の項の「9.0」を「9.5」に訂正する。
- (17) 同同同欄のp-タレゾールの欄、実施例10の「3.5」を「3.0」に訂正する。
- (18) 同32頁の第5欄の下1行の「実施例-9」を「実施例-13」に訂正する。

58.5.18 発行

## 特許請求の範囲

(1) フェノール類を触媒の存在下に、酸素ガスを含む気体により酸化重合せしめてポリフェニレンエーテル共重合体を製造する方法において、

単量体成分として、

- a 2,6-ジメチルフェノールと、
- b 2-置換フェノール類及び／又は
- c 3-置換フェノール類と、及び
- d 4-置換フェノール類と

よりなり、aが97～99重量%及び(b+c+d)が3～10重量%の割合で含まれ、b+c/d(重量比)が0.4～2であり、かつ、b/d(重量比)が1.5以下である組成を有する単量体混合物を、反応体として前記単量体混合物及び生成ポリフェニレンエーテル共重合体を溶解する1種以上の溶剤又は混合溶剤を用いて、共重合反応せしめることを特徴とする新規な熱可塑性ポリフェニレンエーテル共重合体の製造方法。

(2) a～dの全てを含み、aが94～99重量%であり、(b+c+d)が6～10重量%である単

量体混合物を用いる特許請求の範囲(1)項記載の方法。

(3) bがオルソクレゾール、メタクレゾール、4がパラクレゾールである特許請求の範囲(1)項又は(2)項に記載の方法。

(4) 得られるポリフェニレンエーテル共重合体の固有粘度(η)が、0.35～0.84dl/g(25℃、CHCl<sub>3</sub>中で測定)である特許請求の範囲(1)～(3)項のいずれか一項に記載の方法。